

高孔隙率磁性镧吸附剂的磷吸附性能研究

张占群¹, 张丽亭^{1*}, 胡天玉¹, 周钊瀚¹, 侯文静¹, 但宏兵², 李建军¹, 刘 银¹

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 深部煤矿采动与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南

²山东大学, 山东省水环境污染控制与资源化重点实验室, 山东 济南

收稿日期: 2022年2月21日; 录用日期: 2022年3月17日; 发布日期: 2022年3月24日

摘 要

以磁性粉煤灰颗粒(MSP)为磁核, 通过水热法制备了MSP@La₂O₃磁性磷吸附剂。系统的结构表征显示, 所得样品粒径介于0.2~5 μm之间, 多孔的六方相La₂O₃包覆在MSP颗粒表面, 包覆层的孔隙结构与水热反应的pH值密切相关, 在pH = 9条件下制备的MSP@La₂O₃比表面积可达122.17 cm²/g。磷吸附试验表明, MSP@La₂O₃的磷吸附量与吸附剂结构、吸附剂添加量及含磷废水的pH值等因素有关, 最高比吸附量可达26.39 mg/g。VSM表征显示, MSP@La₂O₃磁性磷吸附剂的比磁化强度可达24.37 emu/g, 通过外磁场可实现高效固液分离, 经过适当处理可多次循环利用。

关键词

磁性吸附剂, 氧化镧, 磷吸附, 磁性粉煤灰, 多级孔结构

Phosphorus Adsorption Performance of High Porosity Magnetic Lanthanum Adsorbents

Zhanqun Zhang¹, Liting Zhang^{1*}, Tianyu Hu¹, Gahan Zhou¹, Wenjing Hou¹, Hongbing Dan², Jianjun Li¹, Yin Liu¹

¹State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Department of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Shandong Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, Shandong University, Jinan Shandong

Received: Feb. 21st, 2022; accepted: Mar. 17th, 2022; published: Mar. 24th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 张占群, 张丽亭, 胡天玉, 周钊瀚, 侯文静, 但宏兵, 李建军, 刘银. 高孔隙率磁性镧吸附剂的磷吸附性能研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(2): 116-124. DOI: 10.12677/hjct.2022.122017

Abstract

Using magnetic coal fly ash particles (MSP) as magnetic core, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ magnetic phosphorus adsorbent system was prepared by hydrothermal method. Careful structure characterizations show that the obtained samples are 0.2~5 μm in size. Porous hexagonal La_2O_3 completely coats on the surface of MSP particles, and the morphology and pore structure of the coating layer is closely related to the pH value of the hydrothermal reaction. The specific surface area of $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ synthesized at pH = 9 is the highest, reaching 122.17 cm^2/g . Phosphorus adsorption experiments show that the P adsorption of $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ is related to the structure and addition amount of adsorbent, the concentration of phosphorus, and pH value of the water. The highest specific adsorption capacity can reach 26.39 mg/g. The magnetism of the $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ magnetic phosphorus adsorbent is tested as 24.37 emu/g by VSM. Thus, it can be separated effectively from solution by using an external magnetic field. The $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ magnetic phosphorus adsorbent can be recycled several times after proper treatment.

Keywords

Magnetic Adsorbent, Lanthanum Oxide, Phosphorus Adsorption, Magnetic Coal Fly Ash, Multistage Pore Structure

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水体富营养化是我国最突出的水污染问题之一。水中氮、磷等元素的含量超标是引发水体富营养化的主要原因。研究表明,藻类等水生植物对磷和氮的需求比约为 1:16,因此在富营养化污水治理过程中,控制磷元素这个关键因素可能更为高效[1] [2]。在现有除磷方法中,吸附法由于工艺简单、适用范围广、污泥产生量小等优点成为最具潜力的除磷技术之一。经过数十年的发展,磷吸附技术研究取得丰硕成果,国内外研究者已研发了有机、无机、有机/无机复合多系列的磷吸附剂,其中无机磷吸附剂的研究进展最为显著[3] [4] [5] [6]。近年来,镧基磷吸附剂因吸附选择性好、适用范围广、无二次污染等优点,成为磷吸附剂研究的热点。研究者在纳米氧化镧/镧盐、氧化镧/硅酸盐复合材料、氧化镧/高分子复合材料等诸多领域取得显著进展,部分产品已实现工业应用[7] [8] [9] [10]。近期,镧负载沸石、镧负载多孔碳材料、镧负载石墨烯材料以及金属共掺杂镧氧化物等新型镧基吸附剂的研究深受关注。研究表明,负载的镧化合物的结构、形貌对其磷吸附性能具有重要影响。多孔镧化合物具有比表面积大、活性点位多、对含磷离子亲和性高的特点,因此可大幅提升磷吸附性能[8] [9] [10] [11] [12]。

磷吸附领域的另一突出问题是固液分离效率低。由于吸附剂通常颗粒非常微细,因此使用后很难从水中分离,这使得磷吸附无法高效运行,甚至产生二次污染,严重限制了吸附法的工业应用。为解决这一问题,有研究者将磁分离技术引入进来,利用磁场力实现吸附剂的高效固液分离[13] [14]。由于镧基化合物多为顺磁性和抗磁性,磁性很弱,因此需要与磁性颗粒复合来增强其磁性。磁性粉煤灰是一种源于工业固废粉煤灰的一种微米级磁性颗粒,由于其资源丰富、价格低廉、比磁性强等特点,因而在重介质选煤、污水处理以及磁性复合材料制备等领域应用潜力巨大[15] [16]。如果以磁性粉煤灰作为磁性磷吸附

剂的磁核与镧基化合物复合,不但价格便宜,而且以废治废,实现了磁性粉煤灰高值资源化。

本文对磁性粉煤灰进行精选加工,获得磁性粉煤灰颗粒(MSP);然后以MSP为磁核,通过水热法制备了氧化镧负载的磁性粉煤灰(MSP@La₂O₃)磷吸附剂;并对所得样品的形貌、结构以及磁性进行了系统表征,进而对其磷吸附性能及影响因素进行了研究。

2. 实验部分

2.1. 试剂

实验所用磁性粉煤灰由甘肃酒钢宏兴钢铁股份有限公司提供,直接从宏兴钢铁公司的粉煤灰提铁生产线提取其矿物组成如表1所示。化学试剂磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、氯化镧(LaCl₃)、浓盐酸(HCl, 36.5%)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,均为国药试剂有限公司生产。合成及含磷废水配制过程中的用水均为去离子水。

Table 1. Multi-element chemical analysis results of the coal fly ash and the ball-milled magnetic beads (MSP)

表 1. 粉煤灰磁珠及球磨后磁珠颗粒(MSP)的多元素化学分析结果

成分	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	其他
粉煤灰磁珠	70.31	13.41	6.72	4.72	2.28	0.98	0.33	0.39	0.86
MSP 颗粒	77.18	9.95	4.61	3.68	1.84	0.81	0.29	/	1.44

2.2. 磁性吸附剂的制备

1) 使用行星式球磨机对磁性粉煤灰在 300 r/min 下球磨 8 h,所得粉煤灰磁珠颗粒的 D50 控制在 5 μm 以下。通过煤科院 CXG-08SD 型磁选管将 MSP 进行再磁选,磁场强度 150 mT,收集强磁性 MSP,105℃ 下真空烘干备用[17]。由表 1 可知,MSP 颗粒与粉煤灰磁珠相比,矿物组成发生了显著变化,铁氧化物含量增加约 7%,其它组分含量减少。

2) 通过水热法制备 MSP@La₂O₃。配制 0.1 mol/L 氯化镧去离子水溶液,按照 MSP:LaCl₃ = 3:1 的质量比加入强磁性 MSP 颗粒,用氢氧化钠调节 pH 值至 9 和 10,充分搅拌后置于水热釜中,在烘箱中 180℃ 下反应 3 h。然后利用磁铁将混合液中的磁性颗粒分离出来。利用去离子水清洗 3 次,最后真空下充分干燥。为讨论方便,将 pH = 9 和 pH = 10 下制得的样品分别标记为 MSP@La₂O₃-9 和 MSP@La₂O₃-10。

2.3. 分析与测试

通过日本岛津 Lab XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构。利用日本电子的 JSM-7001F 场发射扫描电镜(SEM)和牛津能谱仪(EDS),观察样品形貌及元素分布。采用美国 Lakeshore7400 型振动样品磁强计(VSM)测量样品的室温铁磁性能。利用北京纳克分析仪器有限公司生产的 PLASMA1000 型电感耦合气体发射光谱仪(ICP-AES)检测含磷废水的磷含量。

2.4. 磷吸附试验

本研究利用 ICP-AES 直接检测水溶液中的磷浓度,检测前先利用标样对含磷水样进行定标。磷吸附试验中利用实验室配制的含磷废水,磷含量 20 mg/L。磁性吸附剂添加量 1 g/L,150 r/min 下电动搅拌 3 h。每隔 5 min 提取 1 mL 上清液,利用 ICP-AES 检测磷的去除率及比吸附量。

3. 结果与讨论

3.1. 磁性吸附剂的结构与磁性

图 1 为 MSP 颗粒和 MSP@La₂O₃ 的 XRD 图谱。由图可知, 磁性粉煤灰中含有磁铁矿等多种铁氧化物, 水热反应后样品保留了 MSP 的所有衍射峰, 说明水热反应没有影响 MSP 的晶体结构。MSP@La₂O₃ 的多数衍射峰强度较 MSP 颗粒有所下降, 同时出现了宽化现象, 这是由于镧化合物包裹在 MSP 表面所致。值得注意的是, MSP@La₂O₃ 的 XRD 谱中出现了 5 个新的衍射峰(如方框箭头所示)。与标准 PDF 卡片对比分析可知, 这些衍射峰属于 La₂O₃ (JSPD 卡号: #05-0602)的特征衍射峰, 这说明氧化镧成功地负载在了 MSP 的表面上。不同 pH 值下水热反应获得的 MSP@La₂O₃ 样品的 XRD 谱非常接近, 表明水热反应的 pH 未对 La₂O₃ 的晶体结构造成显著影响。

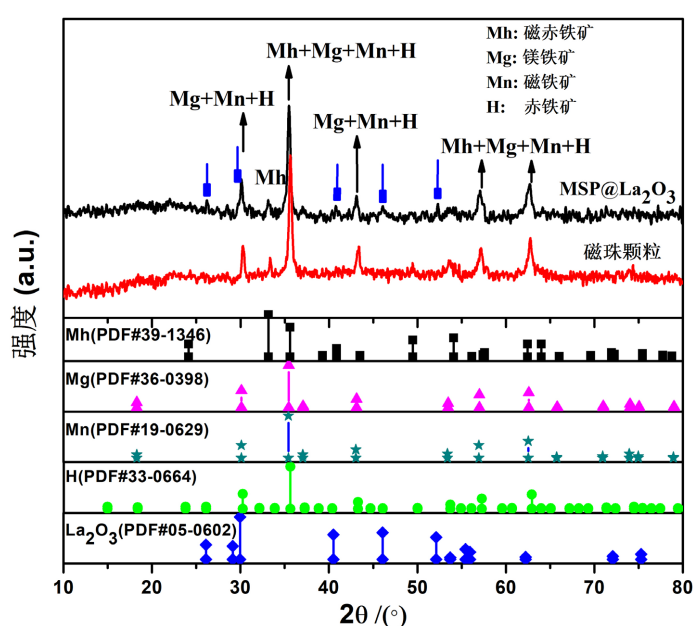


Figure 1. XRD diffraction pattern of magnetic fly ash particles and MSP@La₂O₃-9, the blue rectangular arrows correspond to the diffraction peaks of lanthanum oxide
图 1. 磁性粉煤灰颗粒和 MSP@La₂O₃-9 的 XRD 衍射图谱, 蓝色矩形箭头指示的是氧化镧对应的衍射峰

由 SEM 照片图 2 可知, 磁性粉煤灰经球磨后破裂成不规则形状, 粒径分布在 0.2~5 μm 之间, 外观上 MSP 颗粒表面较为光滑, 棱角分明。而经 La₂O₃ 负载后 MSP 表面出现了包裹层, 颗粒边缘变得较为圆润, 而样品表面由于 La₂O₃ 结晶生长不均而变得较为粗糙。对比图 2(b)和图 2(c)可以发现, 水热反应的 pH 值对 MSP@La₂O₃ 的微观结构及表面形貌影响很大。在 pH = 9 条件下制得的 La₂O₃ 包覆层具有多孔疏松结构, 而 pH = 10 条件下的 La₂O₃ 较为密实圆润, 这一差异应与 La³⁺ 离子在不同碱性条件下的结晶速度不同相关。BET 氮气吸附显示, MSP@La₂O₃-9 比 MSP@La₂O₃-10 样品具有更丰富的空隙结构。如表 2 所示, 二者的比表面积分别为 122.17 m²/g 和 24.39 m²/g, 前者约为后者的 5 倍。总孔隙也从 MSP@La₂O₃-9 的 0.38 m³/g 减小为 MSP@La₂O₃-10 的 0.11 cm³/g。由于两种 MSP@La₂O₃ 样品的吸附等温线均为典型的 IV 等温线, 说明二者结构中均存在大量的中孔。MSP@La₂O₃-9 和 MSP@La₂O₃-10 的平均孔径分别为 4.57 nm 和 16.04 nm, 说明前者孔径分布更接近于微孔方向, 具有复杂的多级孔结构。结合 SEM 结果, 这些

空隙结构差异源于包覆层 La_2O_3 的结构差异。在 $\text{pH} = 9$ 条件下, La_2O_3 的结晶和生长速度较慢, 不易形成大的块体, 因而形成了高比表面积的多级孔结构。高比表面积有利于增加吸附活性点位。EDS 分析表明(图 2(d)), 两种 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 样品中都出现了镧元素峰, 这说明 MSP 表面的包覆物确为镧化合物, La 元素与 Fe 元素的质量百分比都约为 10.5%, 比初始反应物的比例略低, 可能与部分镧化合物流失在反应液中所致。

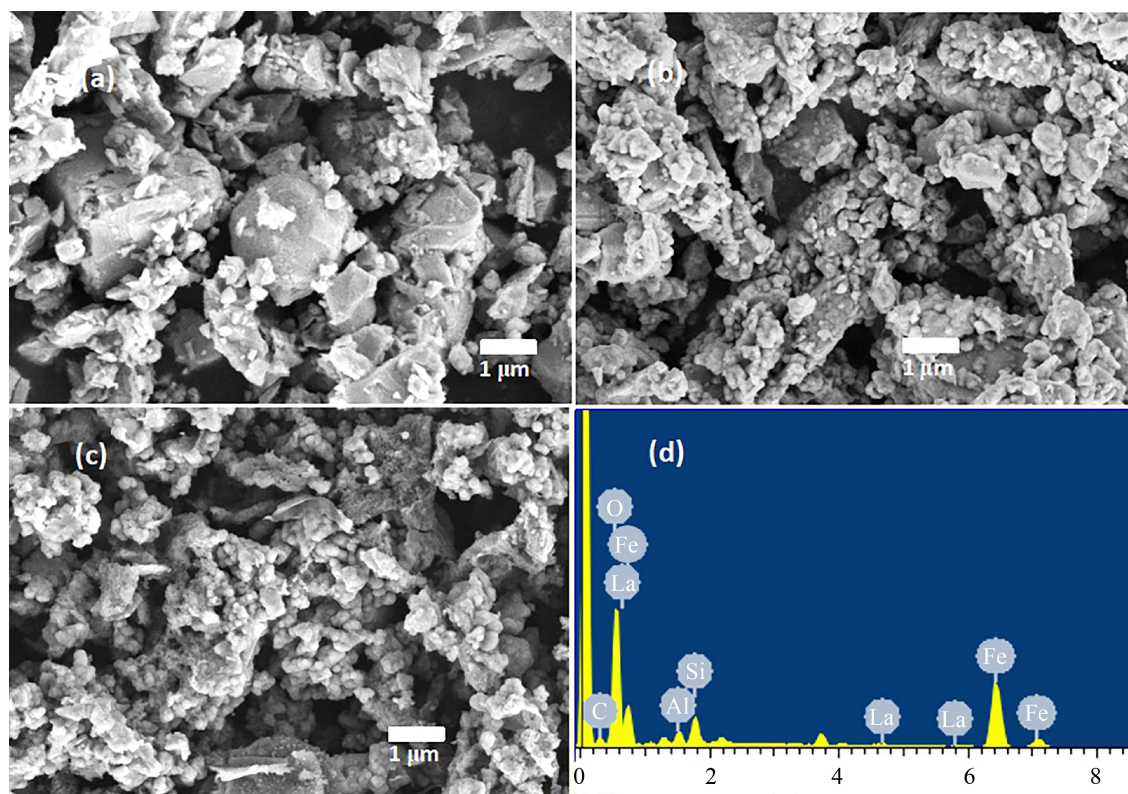


Figure 2. SEM image of (a) magnetic fly ash particles and (b) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 and (c) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10; (d) Energy spectrum of $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9

图 2. (a) 磁性粉煤灰颗粒和(b) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9、(c) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10 的 SEM 图像; (d) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 的能谱图

Table 2. BET nitrogen adsorption and magnetism of the magnetic fly ash particles, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 and $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10 samples

表 2. 磁性粉煤灰颗粒与 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9、 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10 样品的 BET 氮气吸附及磁性检测结果

样品	BET 比表面积(m^2/g)	总孔容(cm^3/g)	平均孔直径(nm)	比磁化强度(emu/g)
MSP 颗粒	4.66	0.02	18.63	33.49
$\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9	122.17	0.38	4.57	23.82
$\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10	24.39	0.11	16.04	24.37

VSM 表征显示(如图 3 所示), $\text{MS@La}_2\text{O}_3$ 样品具有较强的室温铁磁性, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 和 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10 的比磁化强度分别达到 23.82 emu/g 和 24.37 emu/g , 约为 MSP 颗粒的 72%, 这是由于 MSP 外面包覆了 La_2O_3 (抗磁性), 使得 $\text{MS@La}_2\text{O}_3$ 样品中磁性物比例减少所致。即使如此, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂的磁性依然满足高效磁分离的要求, 利用手磁块在 2 cm 外即可将其从水溶液中全部分离出来。

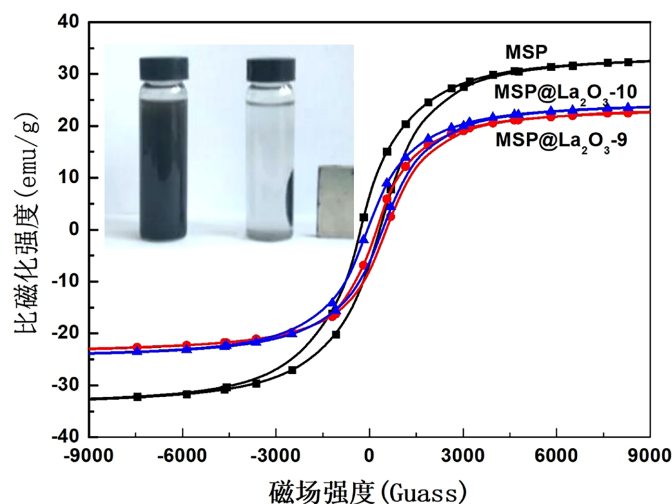


Figure 3. The hysteresis loop of the magnetic fly ash particles, MSP@La₂O₃-9, and MSP@La₂O₃-10 sample. The insert shows the magnetic separation of the magnetic adsorbent by a hand magnet

图 3. 磁性粉煤灰颗粒、MSP@La₂O₃-9 及 MSP@La₂O₃-10 样品的磁滞回线，插图为利用手磁块对 MSP@La₂O₃-9 的分离效果照片。

3.2. 磁性吸附剂的磷吸附性能

磷吸附实验表明，MSP@La₂O₃ 对含磷离子吸附能力较强。如图 4 所示，MSP@La₂O₃-9 和 MSP@La₂O₃-10 的磷吸附量均明显高于 MSP 颗粒，这说明主要的磷吸附来自于 La₂O₃ 包覆层。同种条件下，MSP@La₂O₃-9 的磷吸附性能最佳。如图 3 所示，在磷吸附的初期，磷吸附量增加很快，10 min 内即可超过总吸附量的 60%；当吸附时间超过 40 min 后，磷吸附速度迅速减缓，约 100 min 后达到饱和。在吸附剂添加量为 1 g/L、溶液 pH = 3 条件下，MSP 颗粒对磷的比吸附量仅为 2.08 mg/g，而 MSP@La₂O₃-9 和 MSP@La₂O₃-10 的磷吸附分别达到 26.39 mg/g 和 14.28 mg/g。

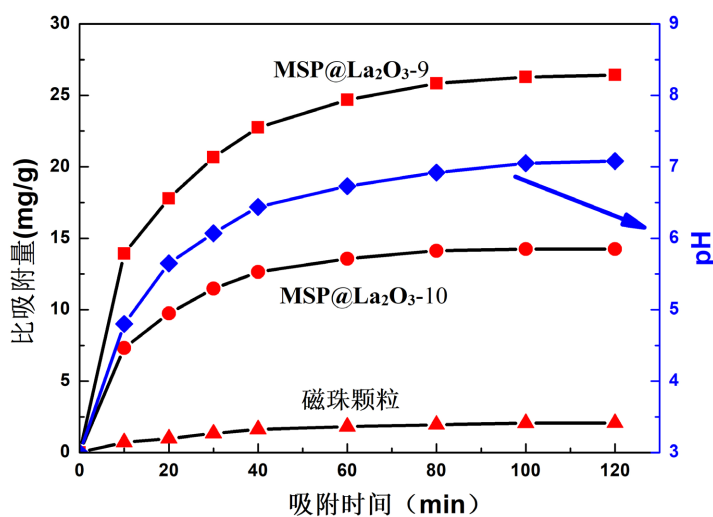


Figure 4. Phosphorus adsorption/time and pH/time curve of the magnetic fly ash particles, MSP@La₂O₃-9 and MSP@La₂O₃-10

图 4. 磁性粉煤灰颗粒、MSP@La₂O₃-9 及 MSP@La₂O₃-10 样品的比吸附量/时间及溶液 pH/时间曲线

研究表明, 吸附剂添加量及含磷废水的 pH 值对 MSP@La₂O₃ 的磷吸附效果与具有重要影响。如图 5(a)所示, 当含磷废水浓度为 20 mg/L 条件下, 磁性吸附剂用量在 1.0~1.5 g/L 时, 比吸附量最大。增大吸附剂添加量, 比吸附量逐渐减小。从经济角度考虑, 后续试验采用 1.0 g/L 的药剂添加量。在 MSP@La₂O₃ 中具有磷吸附活性的主要是表面包覆的氧化镧, 氧化镧在酸性条件下磷吸附性能最优。如图 5(b)所示, MSP@La₂O₃-9 在 pH = 3 时磷比吸附量最大, 随 pH 值增加, 磷吸附迅速下降, 这一规律与已有报道一致 [8] [9]。

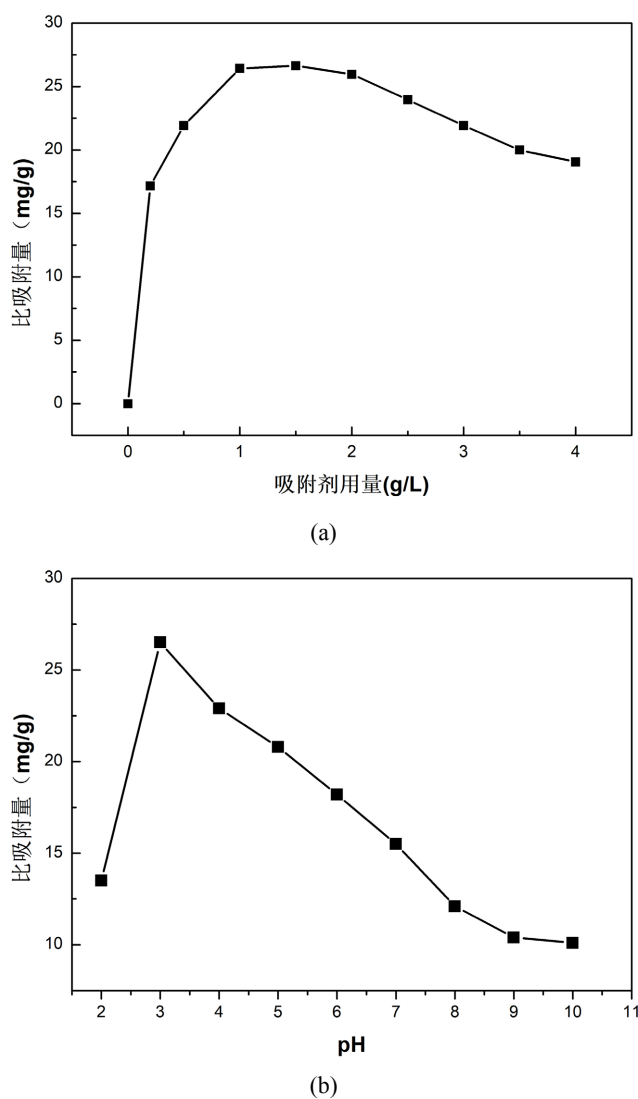


Figure 5. Curve of (a) influence of the MSP@La₂O₃-9 dosage on phosphorus adsorption; (b) effect of solution pH on phosphorus adsorption

图 5. (a) MSP@La₂O₃-9 吸附剂添加量对磷吸附的影响曲线; (b) 溶液 pH 值对磷吸附的影响曲线

由于 MSP@La₂O₃-9 和 MSP@La₂O₃-10 的 La₂O₃ 包覆层晶体结构类似, 其吸附性能差异应与前者具有更大的比表面积, 因而具有更多的磷吸附活性点位有关。值得注意的是, 在磷吸附过程中含磷废水的 pH 随着磷吸附量增加在不断增大, 如图 4 所示。由此可推断出该吸附过程应为离子交换吸附, La₂O₃ 包

覆层在吸附含磷离子时伴随着等电荷量的表面羟基置换,从而使溶液 pH 升高[18]。吸附动力学研究表明,此吸附过程属于化学吸附,溶液中的含磷离子在与 La_2O_3 表面的活性位点反应后生成了络合物或其它稳定化学结构[10][19]。

由于 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂具有强磁性,可通过磁分离技术实现高效固液分离。回收后的吸附剂经碱浸脱附、活化、烘干等处理工艺后可多次重复使用。与原有 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 相比,再生吸附剂的磷吸附性能略有下降。如图 6 所示, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 第 4 次重复使用时的比吸附量约为初次使用时的 76.6%。

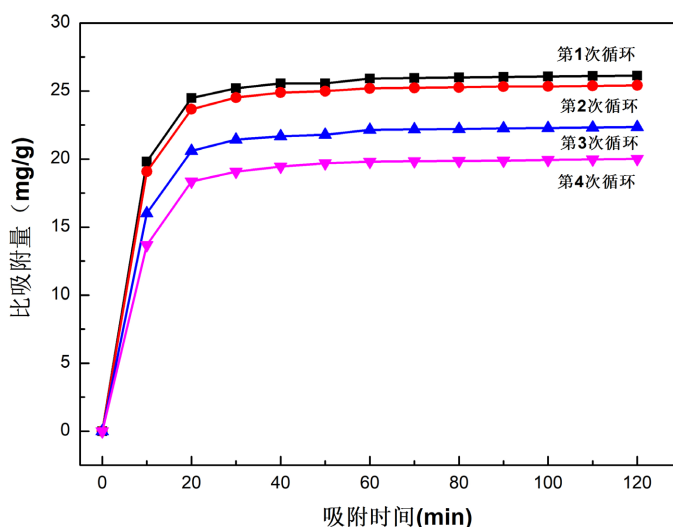


Figure 6. Phosphorus adsorption curve of the regenerated $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 adsorbent

图 6. 再生 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 吸附剂的磷吸附曲线

4. 结论

1) 通过水热法制备了 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 磁性磷吸附剂。 La_2O_3 包覆层的结构与水热反应的 pH 值密切相关, $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 具有空隙更小的多级孔结构, 比表面积可达 $122.17 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -9 的磷吸附明显优于 $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ -10, 其最高比吸附量可达 26.39 mg/g 。磷吸附效果与吸附剂氧化镧包覆层结构、药剂添加量及含磷废水的 pH 值等因素有关。

3) $\text{MSP@La}_2\text{O}_3$ 吸附剂的比磁化强度可达 24.37 emu/g , 通过外磁场可实现高效固液分离, 经过脱附、活化、烘干等处理后可多次循环利用。

基金项目

安徽省自然科学基金(1908085ME127); 大学生创新创业基金资助项目(S201910361137); 安徽理工大学环境友好材料与职业健康研究院研发专项基金资助项目(ALW2021YF11)。

参考文献

- [1] Xu, H., Paerl, H.W., Qin, B.Q., *et al.* (2010) Nitrogen and Phosphorus Inputs Control Phytoplankton Growth in Eutrophic Lake Taihu, China. *Limnology and Oceanography*, **55**, 420-432. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.1.0420>
- [2] Schindler, D.W. (2006) Recent Advances in the Understanding and Management of Eutrophication. *Limnology and Oceanography*, **51**, 356-363. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0356
- [3] Jiang, Y., Chen, Y., Du, Q., *et al.* (2019) Adsorption of Different Forms of Phosphorus on Modified Corn Bracts. *Water Environment Research*, **91**, 748-755. <https://doi.org/10.1002/wer.1105>

- [4] 刘子森, 张义, 刘碧云, 等. 改性膨润土的制备及其对沉积物磷的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 213-215+218.
- [5] Sheng, T., Zhang, Z., Hu, Y., *et al.* (2019) Adsorption of Phosphorus by Using Magnetic Mg-Al-, Zn-Al- and Mg-Fe-Layered Double Hydroxides: Comparison Studies and Adsorption Mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 7102-7114. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04191-5>
- [6] Liang, M., Yan, L., Wang, D., *et al.* (2020) Novel Iron Manganese Oxide Modified Mulberry Biochar for the Adsorption of Phosphorus in Aqueous Solution. *Desalination and Water Treatment*, **189**, 357-366.
- [7] Elsergany, M. and Shanbleh, A. (2018) Exploratory Study to Assess the Use of Lanthanum-Modified Chitosan as a Potential Phosphorous Adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, **127**, 171-177.
- [8] Kurzbaum, E., Raizner, Y., Oded, C., *et al.* (2017) Lanthanum-Modified Bentonite: Potential for Efficient Removal of Phosphates from Fishpond Effluents. *Environmental Science & Pollution Research*, **24**, 15182-15186. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9116-0>
- [9] Zhang, L., Zhou, Q., Liu, J., *et al.* (2012) Phosphate Adsorption on Lanthanum Hydroxide-Doped Activated Carbon Fiber. *Chemical Engineering Journal*, **185-186**, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.066>
- [10] Makita, Y., Sonoda, A., Sugiura, Y., *et al.* (2020) Phosphorus Removal from Model Wastewater Using Lanthanum Hydroxide Microcapsules with Poly(Vinyl Chloride) Shells. *Separation and Purification Technology*, **241**, Article ID: 116707. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116707>
- [11] de Castro, L.F., Brandão, B.V.S. and Bertolino, C.L.C. (2019) Phosphate Adsorption by Montmorillonites Modified with Lanthanum/Iron and a Laboratory Test Using Water from the Jacarepaguá Lagoon (RJ, Brazil). *Journal of Brazilian Chemical Society*, **30**, 641-657. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180236>
- [12] Yuan, L., Qiu, Z.F., Lu, Y.Q., *et al.* (2018) Development of Lanthanum Hydroxide Loaded on Molecular Sieve Adsorbent and Mechanistic Study for Phosphate Removal. *Journal of Alloys and Compounds*, **768**, 953-996. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.230>
- [13] Guerra, A.A.A.M., Campos, A.F.C., Lima, R.M.D., *et al.* (2020) Efficient Uptake of Phosphorus from Water by Core@Shell Bimagnetic Nanoadsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 103888. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103888>
- [14] Lai, L., Xie, Q., Chi, L.N., *et al.* (2016) Adsorption of Phosphate from Water by Easily Separable Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Magnetic Nanoparticles Functionalized with Hydrous Lanthanum Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **465**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>
- [15] 吴先锋, 李建军, 朱金波, 等. 粉煤灰磁珠资源化利用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(23): 103-107.
- [16] Yang, Y., Zhang, P.Y., Jiang, J.L., *et al.* (2018) Synthesis and Properties of Magnetic Zeolite with Good Magnetic Stability from Fly Ash. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **87**, 408-418. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4733-8>
- [17] Li, J., Zhu, J., Qiao, S., *et al.* (2017) Processing of Coal Fly Ash Magnetic Spheres for Clay Water Flocculation. *International Journal of Mineral Processing*, **169**, 162-167. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.11.006>
- [18] Awwal, R., Jyo, A., El-Safty, S.A., *et al.* (2011) A Weak-Base Fibrous Anion Exchanger Effective for Rapid Phosphate Removal from Water. *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.092>
- [19] Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., *et al.* (2006) Selective Adsorption of Phosphate from Seawater and Wastewater by Amorphous Zirconium Hydroxide. *Journal of Colloid & Interface Science*, **297**, 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.011>